

L12 ANSWER 34 OF 48 CA COPYRIGHT 2003 ACS

AN 80:27860 CA

TI Thermoplastic resin

IN Negishi, Sutemi; Kubota, Hiroaki; Ono, Tomoyoshi; Hasegawa, Ryoichi

PA Teijin Ltd.

SO Jpn. Tokkyo Koho, 4 pp.

CODEN: JAXXAD

DT Patent

LA Japanese

IC C08F

CC 36-3 (Plastics Manufacture and Processing)

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 48007516	B4	19730306	JP 1969-14173	19690225
AB	A mixt. of styrene and acrylonitrile is graft copolymd. onto				

polybutadiene

(I) or SBR in a latex in such a way that 10-50% first half of the monomer mixt. is polymd. in the presence of an org. peroxide and reducing agents and the rest is polymd. in the presence of a **persulfate** salt to give an ABS resin with good color stability. Thus, to a mixt. of 40% solids I latex 50, water 100, Na formaldehydesulfoxylate 0.06, FeSO<sub>4</sub> 0.002, Na ethylenediaminetetracetate 0.008, K rosin soap 2.0, and dicumyl hydroperoxide 0.06 part at 60.deg., a mixt. of styrene 5-6, acrylonitrile 24, and tert-dodecyl mercaptan 0.6 part was added slowly, followed by

0.32

part K2S2O8 in 40 parts water 25 min after the start of monomer addn. which took 2.5 hr. The mixt. was heated 2 hr addnl. at 60.deg. to give graft acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer [**9003-56-9**] in 97% yield. The white product had melt viscosity (ASTM) 2.5 .tim. 103 P (240.deg., 100 kg/cm<sup>2</sup>) Izod impact strength 40.5 kg-cm/cm with notch, and tensile strength at yield 429 kg/cm<sup>2</sup>. When a similar copolymer was

prepd.

by using only the redox catalysts in place of K2S2O8, a yellow product with similar mech. properties was obtained. The latter discolored badly after 20 min in an extruder at 240.

ST ABS resin discoloration resistance; graft copolymer butadiene polymer; styrene acrylonitrile butadiene copolymer; redox catalyst graft polymn; **persulfate** catalyst graft polymn

IT Polymerization

(graft, of acrylonitrile and styrene on polybutadiene, for improved heat resistance)

IT **9003-56-9**

RL: USES (Uses)

(graft, manuf. of heat-resistant)

1

## ⑮ 熱可塑性樹脂の製造法

① 特 願 昭44-14173

② 出 願 昭44(1969)2月25日

③ 発 明 者 根岸捨巳

東京都北多摩郡大和町奈良橋413

同 窪田宏明

日野市多摩平3の18の4

同 小野友義

同所

同 長谷川了一

八王子市高倉町15の3

④ 出 願 人 帝人株式会社

大阪府北区梅田1

⑤ 代 理 人 弁理士 梓熊弘稔

## 発明の詳細な説明

本発明は機械的強度、色調、耐熱安定性にすぐれ、しかも極めて成形性の改善された熱可塑性樹脂の製造法に関する。

従来、ポリブタジエンなどのゴム状重合体ラテックスとスチレンおよびアクリロニトリルなどを乳化重合させて得た熱可塑性樹脂は、通称グラフトタイプのABS樹脂として知られ、衝撃強度などに非常にすぐれているので注目されている。この乳化重合の開始剤としては、有機ヒドロペルオキシド-還元剤系および過硫酸塩が一般に用いられている。有機ヒドロペルオキシド-還元剤開始剤を用いて製造したABS樹脂には色調がやや黄味を帯び、耐熱安定性の不十分のものが多く、

本発明者等はこの原因を調べた結果重合終了時になお分解せずに残っている重合開始剤に主として起因していることが明らかになった。有機ヒドロペルオキシドは一般に水溶性に乏しく、乳化重合後のラテックスの凝析、水洗等の工程で除去され難く、そのまま重合体に残存するため、その後の成形時に着色の原因となる。かかる着色の原因

を除くため、残存開始剤の量を少なくするためには、最初に加える開始剤量を少くしたり、あるいは重合温度を高くしたりすることが考えられるが、このような方式では一般に機械的性質の低下や到達重合率の低下が伴い、工業的に採用することができない。着色防止および耐熱安定性の向上のためには、一般に安定剤が使用されているがその効果にも限度があり、かつ高価であるため工業的に有利な方法とはいえない。

一方、重合開始剤として用いられる過硫酸塩は有機ヒドロペルオキシドと比較して、水溶性に富むため、過硫酸塩を開始剤とするABS樹脂の製造に際しては、乳化重合後の凝析および水洗工程において残存開始剤の除去が容易であり、色調および耐熱安定性のすぐれた樹脂を容易に製造するが、機械的性質とくに衝撃強度の不十分なものが多い。この原因を調べた結果すぐれた衝撃強度を与えるためには重合体のグラフト率を適当な範囲におさめることが必要であるが、有機ヒドロペルオキシド-還元剤系開始剤を用いた場合と比較して、過硫酸塩を用いた場合にはその最適グラフト率範囲がきわめて狭いため重合条件のわずかな変化に対しても重合体のグラフト率が最適範囲を逸脱するためであることが明らかになった。

また、重合に際しては樹脂の流動性をよくするため連鎖移動剤が用いられるが、連鎖移動剤はグラフト率に大きな影響を与える。

これは連鎖移動反応によつてグラフト重合の活性点を停止させ、グラフト率を低下させるためと考えられる。

したがって、樹脂組成物の流動性をよくするため、使用する連鎖移動剤の量を多くすると衝撃強度が低下することになり、最適グラフト率範囲のきわめて狭い過硫酸塩開始剤を用いた場合、衝撃強度と成形性とを同時に満足する程度に改善することは容易なことではない。

これら、有機ヒドロペルオキシド-還元剤系開

3

始剤を用いた場合の色調および耐熱安定性および過硫酸塩を用いた場合の機械的強度および成形性を改善すべく研究した結果、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明はゴム成分としてポリブタジエンもしくはブタジエンを50重量%以上含むブタジエン共重合体ラテックスに乳化状態でスチレンおよび／またはビニルトルエンとシアン化ビニル化合物および炭素数1～4のアルキルメタクリレートより成る群から選ばれた少くとも一種のアクリル系単量体を添加してグラフト重合させる際に単量体総量の10～50重量%の前半部分と単量体総量の90～50重量%の後半部分との二つにわけ、該前半部分とゴム成分との重合を有機ヒドロペルオキシド還元剤系開始剤を用いて行ない、該後半部分とゴム成分との重合を過硫酸塩を用いて行なうことを特徴とする熱可塑性樹脂の製造法に関するものである。

本発明の大きな特徴は重合の前半を有機ヒドロペルオキシド還元剤系開始剤を用いて行ない重合の後半を過硫酸塩を用いて行なうことにより、機械的強度、色調、耐熱安定性にすぐれ、しかもきわめて成形性の改善された熱可塑性樹脂を製造することにある。すなわち、ゴムラテックスに乳化状態でスチレンおよび／またはビニルトルエンとアクリル系単量体との混合物を添加してグラフト重合させる際に有機ヒドロペルオキシド還元剤系開始剤を用いて重合を開始させる。有機ヒドロペルオキシド還元剤系開始剤を用いた場合には、すぐれた衝撃強度を与えるための最適のグラフト率範囲が広いと、満足すべき成形性を得るために十分な量の連鎖移動剤を使用しても所望の衝撃強度を得ることができる。かつ、使用する有機ヒドロペルオキシドの量が全工程にわたってこれを使用した場合に比べて少いため重合終了時に分解せずに残っている量も少く従来用いられた量で有機ヒドロペルオキシド還元剤系開始剤を用いる場合と比較して色調および耐熱安定性が著しく改善される。

本発明方法では全単量体の10～50重量%を有機ヒドロペルオキシド還元剤系で重合させた後過硫酸塩を加え、さらに全単量体の90～50重量%を添加して重合を続ける。この段階ではグラフト率をあまり向上させる必要がないので十分

4

な量の連鎖移動剤を用いて生成する樹脂の流動性を向上させることができる。

本発明方法で使用する開始剤の中有機ヒドロペルオキシドとしては、例えばクメンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、パラメタンヒドロペルオキシドなどがすぐれている。その使用量は単量体に対して0.05～1重量%、好ましくは0.1～0.6重量%の範囲である。この場合有機ヒドロペルオキシドの使用量が0.05重量%以下では充分なグラフト率が得られず、重量%以上では得られた樹脂が黄色を帯び、一般に添加される安定剤の効果も充分に発揮されない。

本発明方法において有機ヒドロペルオキシドと組合せて用いられる還元剤としては例えば第1鉄塩、亜硫酸塩、ヒドロキシルアミン、ヒドラジンなどの水溶性のものほか、 $-SH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-NHNH_2$ 、 $-COCH(OH)-$ などの基を含む有機化合物をあげることができる。この際、このような有機ヒドロペルオキシド還元剤系開始剤に一般に添加される分解促進剤、還元助剤等を添加してもよい。

本発明方法で使用する開始剤の中、過硫酸塩としては例えば過硫酸のナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、アンモニウム塩などがすぐれている。その使用量は後半部に使用する単量体の0.1～1重量%、好ましくは0.3～0.7重量%の範囲である。この場合0.1重量%以下では到達重合率が高くならず、1重量%以上では樹脂組成物の熔融粘度が著しく低下し、機械的強度の低下をひき起す。

本発明方法において重合温度は45～95℃の範囲が好ましい。重合温度が45℃以下では加工性が低下し、95℃以上では水がふつとうしてくるので好ましくない。

本発明方法では重合を前半部と後半部にわけ、前半部では有機ヒドロペルオキシド還元剤開始剤を、後半部では過硫酸塩を用いることを特徴としているが、過硫酸塩添加の時期は、有機ヒドロペルオキシド還元剤系開始剤による重合が実質的に終った直後が適当である。有機ヒドロペルオキシド還元剤系開始剤による重合が実質的に終る以前に過硫酸塩を添加するときは、有機ヒドロペルオキシド還元剤系開始剤によるグラフト重合と平行して過硫酸塩による重合が同時に起り、

5

グラフト率の低下ひいては衝撃強度の低下をひき起す。

本発明方法において、その他の条件、例えば単量体、開始剤、乳化剤、連鎖移動剤等の添加方法については特に規定しない。たとえばヒドロペル 5  
オキシド還元剤系開始剤で行なう前半部の重合は、乳化剤、還元剤を含んだゴムラテックスに単量体を有機ヒドロペルオキシドおよび連鎖移動剤と共に攪拌下に連続的に滴下する方法、あるいは 10  
乳化剤、還元剤を含んだゴムラテックスに前半部に加える単量体量に応じて一回あるいはそれ以上に分割して加え、有機ヒドロペルオキシドもそれに 10  
応じて分割して加える方法などをとり得る。

本発明方法において、過硫酸塩を用いる後半部の重合もいろいろな添加法が可能であるが、例え 15  
ば有機ヒドロペルオキシド還元剤系開始剤による重合が実質的に終つた後に過硫酸塩全量を加えた後単量体を連鎖移動剤と共に連続的に添加する方法が好ましい。もちろん数回に分割して加える 20  
ことも可能である。

また、単量体の添加の際、さらに乳化剤水溶液で乳化して添加しても差し支えない。

本発明方法では、前半部の重合は全単量体の 10~50重量%を添加して行なわれる。単量体の添加が10重量%より少ないときは得られる熱 25  
可塑性樹脂の物性、とくに耐衝撃性が劣るようになる。一方50重量%以上添加するときは色調ならびに耐熱安定性が劣ってくる。

本発明方法で使用するゴム成分としては、ポリブタジエンもしくはブタジエンを50重量%以上 30  
含むブタジエン共重合体ラテックスが好ましい。ブタジエンに共重合させる成分としてはスチレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、メタクリル酸メチルなどブタジエンとラジカル共重合可能な 35  
二重結合を有するものなら何でもよい。本発明方法で得られる樹脂をそのまま用いる場合は、ゴム成分は単量体混合物との合計に対し10~30重量%用いるのが好ましい。

本発明方法で用いられるスチレンおよびビニルトルエンは、それぞれ単独で用いても、併用して 40  
もよい。

また、本発明方法で使用するアクリル系単量体としては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルアクリレートなどが適当である。

6

本発明方法において連鎖移動剤としては一般にラジカル重合で使用されるものはいずれも可能であるが、とくに好ましくはメルカプタン類である。

本発明方法において乳化重合に用いる乳化剤としては飽和脂肪酸のアルカリ金属塩、高級アルキル硫酸エステル 5  
のアルカリ金属塩、不均化ロジン酸のアルカリ金属塩など普通ビニル単量体の乳化重合に用いられる乳化剤であればいずれも使用できる。乳化剤は水溶液として重合開始時に全量一 10  
時に添加しても重合開始時および重合途中に2度以上に分割して添加してもよい。また単量体を乳化して添加しても差し支えない。

本発明方法により機械的強度、色調、耐熱安定性にすぐれ、しかも極めて成形性の改善された熱 15  
可塑性樹脂を得ることができる。

次に実施例を示す。実施例中の「部」は「重量部」である。

#### 実施例 1

ポリブタジエンラテックス(平均粒径0.30 $\mu$ 、 20  
ゲル含量80%)20部(固形分換算)に水130部(ラテックスの水も含む)、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.06部、硫酸第一鉄0.002部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム塩0.008部、不均化ロジン酸カリウム2.0部を加え、さらにジイソプロピルベンゼンヒドロペル 25  
オキシド0.06部を加えて活性化した後、スチレン5.6部、アクリロニトリル2.4部およびトードデシルメルカプタン0.6部の混合物を連続滴下した。滴下開始2.5分後に過硫酸カリウム0.32部を水40部に溶解したものを添加した。単量体 30  
滴下速度は一定で所要時間は2.5時間であり、重合温度は60℃である。単量体滴下終了後更に2時間攪拌した。得られたラテックスをうすい硫酸水溶液中で凝固させ、濾過、水洗、乾燥した。重合率は97%で実質的に重合は完結している。これにヒンダードフェノール1.0部を加えてから押 35  
出機を通してペレタイザーでペレット化し、スクリーン式射出成形機を用いて試験片に成形した。

この物性値をASTMに従つて測定した所、よ 40  
う融粘度 $2.5 \times 10^3$ ポイズ(240℃、100 kg/cm<sup>2</sup>)、衝撃強度(アイゾット、ノッチ付)40.5 kg·cm/cmノッチ、引張降伏強さ429 kg/cm<sup>2</sup>であつた。また、色調は白色で極めてすぐ 45  
れていた。

7

比較のため上述の製造条件で過硫酸カリウムの代りにジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド0.24部、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.24部、硫酸第一鉄0.008部およびエチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.032部を30分毎に4回にわたって分割して添加した所、得られた重合体の物性値は上述の場合と大差なかったが、成形時に黄色を帯びた。とくに射出成形時にシリンダー中に240℃で20分間滞留させた場合には、著しく着色し熱安定性の悪いことが認められた。

#### 実施例 2

ポリブタジエンラテックス(平均粒径0.3 $\mu$ 、ゲル含量80%)20部(固形分換算)、水130部(ラテックス中の水も含む)、デキストローズ0.1部、硫酸第一鉄0.001部、ピロリン酸ソーダ0.05部、苛性ソーダ0.015部不均化ロジン酸カリウム2.0部から成る乳化液を60℃に保持し、スチレン11.2部、アクリロニトリル4.8部、クメンヒドロペルオキシド0.075部およびn-ドデシルメルカプタン0.06部の混合物を攪拌下に30分を要して連続滴下した。ついで過硫酸カリウム0.40部を水40部に溶解したものを添加し、続いてスチレン44.8部、アクリロニトリル19.2部およびn-ドデシルメルカプタン0.24部の混合物を2時間で連続滴下した。単量体滴下終了後さらに2時間攪拌した。重合率は97.5%で実質的に重合は完結している。実施例1の方法と同様に安定剤を加えて物性を評価した。熔融粘度 $2.30 \times 10^3$ ポイズ(240℃、100 $kg/cm^2$ )、衝撃強度(アイゾット、ノッチ付)38.5 $kg \cdot cm/cm$ ノッチ、引張降伏強度425 $kg/cm^2$ であつた。また、色調はほとんど白色できわめてすぐれていた。

#### 実施例 3

スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス(スチレン含量24%、平均粒径0.3 $\mu$ 、ゲル含量75%)20部(固形分換算)、水130部(ラテックス中の水も含む)、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.06部、硫酸第一鉄0.002部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム

8

0.008部、不均化ロジン酸カリウム2.0部、スチレン14部、アクリロニトリル6部およびn-ドデシルメルカプタン0.1部からなる乳化液を60℃に保持し、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド0.06部を添加して重合を開始した。重合開始30分後に過硫酸カリウム0.32部を水40部に溶解したものを添加した後、スチレン42部、アクリロニトリル18部およびn-ドデシルメルカプタン0.3部の混合物を連続滴下した。単量体滴下速度は一定で所要時間は2時間である。単量体滴下終了後さらに2時間かきまぜを続けた。得られたラテックスにヒンダードフェノールを1.0 PHR 添加した後うすい硫酸水溶液中で凝固させ、濾過、洗浄、乾燥した。重合率は97%で実質的に重合は完結している。

実施例1と同様の方法で物性を評価した。

熔融粘度 $1.8 \times 10^3$ ポイズ(240℃、100 $kg/cm^2$ )、衝撃強度(アイゾット、ノッチ付)35.0 $kg/cm$ ノッチ、引張降伏強度410 $kg/cm^2$ であつた。また色調はほとんど白色で極めてすぐれていた。

#### ⑦特許請求の範囲

1 ゴム成分としてポリブタジエンもしくはブタジエンを50重量%以上含むブタジエン共重合体ラテックスに、乳化状態でスチレンおよび/またはビニルトルエンとシアニ化ビニル化合物および炭素数1~4のアルキルメタクリレートより成る群から選ばれた少なくとも一種のアクリル系単量体とから成る単量体混合物を添加してグラフト共重合させる際に、単量体総量の10~50重量%の前半部分と単量体総量の90~50重量%の後半部分との二つに分け、該前半部分とゴム成分との重合を有機ヒドロペルオキシド-還元剤系開始剤を用いて行ない、該後半部分とゴム成分との重合を過硫酸塩を用いて行なうことを特徴とする熱可塑性樹脂の製造法。

#### ⑧引用文献

特 公 昭46-40691